



⑩ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 17 785 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸
C 08 L 83/04
C 09 D 5/46
C 09 D 183/06
C 09 D 185/00

⑲ Aktenzeichen: 198 17 785.2
⑳ Anmeldetag: 21. 4. 98
㉑ Offenlegungstag: 28. 10. 99

DE 198 17 785 A 1

⑦① **Anmelder:**

Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,
66123 Saarbrücken, DE

⑦② **Vertreter:**

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

⑦③ **Erfinder:**

Jonschker, Gerhard, 66583 Spiesen-Elversberg, DE;
Muhle, Jörg, 66123 Saarbrücken, DE; Schmidt,
Helmut, 66130 Saarbrücken, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, deren Herstellung und deren Verwendung**

⑤⑦ Beschrieben wird eine feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, umfassend Kondensate K, die von mindestens einem hydrolysierbaren Silan und gegebenenfalls einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen abgeleitet sind, wobei sich an Zentralatomen M der Kondensate K Gruppen A befinden, die eine Weiterkondensation der Kondensate ermöglichen, mindestens 70% der Zentralatome M eine oder mehrere daran gebundene, nicht hydrolysierbare organische Gruppen R aufweisen, von denen ein Teil durch mit den Zentralatomen M koordinierte komplexbildende Spezies ersetzt sein kann, und die Kondensate K im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa.s bis 150 Pa.s durchlaufen. Diese Masse eignet sich z. B. zur Verwendung in einem Pulverlack zur Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Glas und Keramik.

DE 198 17 785 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare anorganisch-organische Masse, deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Verwendung von Pulverlacken hat sich in breitem Maße durchgesetzt, da diese im Gegensatz zu als Lösung aufgetragenen Beschichtungssystemen wesentlich geringere Mengen an flüchtigen Bestandteilen freisetzen und damit wesentlich umweltverträglicher eingesetzt werden können. Die Pulverlacke bestehen in der Regel aus thermoplastischen (organischen) gefüllten Polymer-Partikeln, die auf eine Substratoberfläche aufgebracht werden können und anschließend durch Erwärmen zerfließen. Dadurch entsteht eine dichte Schicht. Ein Nachteil derartiger Pulverlacke ist jedoch, daß sie wegen der Eigenschaften der sie aufbauenden Polymeren für viele Verwendungen nicht oder nur bedingt geeignet sind. Eine dieser nachteiligen Eigenschaften ist ein allmähliches Erweichungsverhalten, das eine fließfähige Phase nur bei relativ hohen Temperaturen ermöglicht, und, bedingt durch die auch bei diesen hohen Temperaturen noch vorliegende hohe Viskosität, die Notwendigkeit zur Anwendung von dicken Schichten (minimal 80 bis 100 µm). Darüber hinaus sind thermoplastische Werkstoffe durch ihre relativ schlechten mechanischen Eigenschaften gekennzeichnet. Dies trifft insbesondere auf die Abrieb- und Kratzfestigkeit zu.

Reaktive Systeme, besonders solche, die durch den Aufbau eines anorganischen Netzwerkes charakterisiert sind (z. B. über Sol-Gel-Techniken hergestellte anorganisch-organische Kompositwerkstoffe), besitzen zwar ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und weisen hohe Abriebfestigkeiten auf, sind jedoch nicht thermoplastisch, da das anorganische Netzwerk spontan aufgebaut wird und schon bei Raumtemperatur zu so hohen Kondensationsgraden führt, daß keine Thermoplastizität auftreten kann.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, die Bildung von (Hetero)polykondensaten auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen und gegebenenfalls anderen hydrolysierbaren (Metall)verbindungen bei einem so niedrigen Vernetzungsgrad (Kondensationsgrad) zu stoppen, daß die entsprechenden Kondensate als aufschmelzbare Feststoffe anfallen, die zu einem niedrigviskosen Überzug aufgeschmolzen und daraufhin thermisch (und gegebenenfalls zusätzlich auch photochemisch) durch weitere Kondensation und gegebenenfalls durch Reaktion vorhandener organischer Gruppen ausgehärtet werden können. Dabei kann das Abstoppen der Bildung der (Hetero)polykondensate auf einem niedrigen Vernetzungsgrad durch eine Reihe von Maßnahmen, die unten näher erläutert werden, bewerkstelligt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, welche von mindestens einem hydrolysierbaren Silan und gegebenenfalls einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen abgeleitete Kondensate K umfaßt, wobei (1) sich an Zentralatomen M der Kondensate K Gruppen A befinden, die eine Weiterkondensation der Kondensate ermöglichen, (2) mindestens 70% der Zentralatome M eine oder mehrere daran gebundene nicht-hydrolysierbare organische Gruppen R aufweisen, von denen ein Teil durch mit den Zentralatomen M koordinierte komplexbildende Spezies ersetzt sein kann, und (3) die Kondensate K im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa · s bis 150 Pa · s durchlaufen.

Die obige Masse eignet sich beispielsweise als Pulverlack zur Beschichtung von Substraten, z. B. zur Herstellung einer abriebfesten und antikorrosiven Beschichtung auf Metallen,

beispielsweise als (klarer) Decklack (z. B. über einem Polyurethan-Basislack) in der Automobilindustrie.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen derselben näher erläutert.

Bei den den Kondensaten K zugrundeliegenden monomeren hydrolysierbaren Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um ein oder mehrere hydrolysierbare Silane, insbesondere Silane der allgemeinen Formel



worin R eine unten näher definierte organische Gruppe darstellt, die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise identisch sind, hydrolysierbare Reste darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 und besonders bevorzugt 1, annehmen kann. Die Reste X werden vorzugsweise aus Halogenatomen (insbesondere Chlor und Brom), Alkoxygruppen, Alkylcarbonylgruppen und Acyloxygruppen ausgewählt, wobei Alkoxygruppen, insbesondere C₁₋₄-Alkoxygruppen wie Methoxy und Ethoxy, besonders bevorzugt sind.

Unter den eingesetzten hydrolysierbaren Silanen kann sich auch ein kleiner Teil (vorzugsweise weniger als 5 Mol-% auf Basis aller eingesetzten monomeren hydrolysierbaren Verbindungen) an Silanen der obigen Formel, in der n gleich 0 ist, befinden.

Die neben dem mindestens einen hydrolysierbaren Silan einsetzbaren hydrolysierbaren Metallverbindungen sind vorzugsweise solche, die sich von Metallen der Hauptgruppen IIIa und IVa sowie der Nebengruppen IVb, Vb und VIb des Periodensystems ableiten, wobei Verbindungen von Aluminium, Titan und Zirkonium besonders bevorzugt sind. Bei den hydrolysierbaren Verbindungen der letztgenannten Elemente handelt es sich unter Berücksichtigung ihrer bei der Hydrolyse und Kondensation wesentlich höheren Reaktivität als derjenigen der Silicium-Verbindungen vorzugsweise um Komplexverbindungen, wobei auf einsetzbare Komplexbildner weiter unten noch näher eingegangen werden wird. Sollen entsprechende aktivere Verbindungen, z. B. die Alkoxide von Al, Ti und/oder Zr, eingesetzt werden, muß durch geeignete Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß die hohe Reaktivität dieser Verbindungen nicht zu Problemen bei der Einstellung des gewünschten Kondensationsgrades bzw. des gewünschten Viskositätsverlaufs führt, z. B. durch Arbeiten bei niedriger Temperatur (z. B. 0°C oder darunter) und/oder Einsatz in geringen Mengen und/oder unter starker Verdünnung.

Vorzugsweise liegen in den in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Kondensaten K mindestens 75, insbesondere mindestens 85 und besonders bevorzugt mindestens 95% (einschließlich 100%) der Zentralatome M als Siliciumatome vor, wobei der Rest auf 100% von den übrigen eingesetzten hydrolysierbaren Metallverbindungen, insbesondere Verbindungen von Al, Ti und Zr, stammt.

Bevorzugte Kondensate K enthalten mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10 und insbesondere mindestens 20 Zentralatome M. Die Anzahl der Zentralatome M kann z. B. bis zu 300, vorzugsweise bis zu 200 und insbesondere bis zu 150 betragen. Die Zentralatome M sind vorzugsweise über Sauerstoffbrücken verbunden. Weiter ist es bevorzugt, daß mindestens 70 und vorzugsweise mindestens 80% der Zentralatome M über mindestens eine (nicht durch komplexbildende Spezies ersetzte) organische Gruppe R verfügen, wobei der gesamte Rest der Zentralatome M vorzugsweise mit komplexbildenden Spezies koordiniert ist.

Schließlich ist es auch bevorzugt, wenn das Zahlenverhältnis x der in den Kondensaten K vorhandenen Zentrala-

tome M zu der Summe der an diesen Zentralatomen befindlichen, eine Weiterkondensation (anorganischen Vernetzung) ermöglichenden Gruppen A im Bereich von 1 : 2 bis 20 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 5 : 1, liegt. Bei diesen Gruppen A an den Zentralatomen M handelt es sich vorzugsweise um Hydroxy-, Alkoxy, Aryloxy-, Acyloxy- (z. B. Acetoxy), Enoxy- oder Oximgruppen. Vorzugsweise sind mindestens 80% der eine Weiterkondensation ermöglichenden Bindungsstellen an den Zentralatomen M Gruppen A (z. B. Hydroxylgruppen), während die restlichen Bindungsstellen durch komplexbildende Spezies blockiert sind. Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise Chelat-Bildner wie β -Diketone (z. B. Acetylaceton), β -Ketoester (z. B. Acetylacetat), organische Säuren (z. B. Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure), α -Hydroxycarbonsäuren (z. B. α -Hydroxypropionsäure), aber auch anorganische komplexbildende Spezies wie z. B. Fluorid-, Thiocyanat-, Cyanat- und Cyanidionen sowie Ammoniak und quartäre Ammoniumsalze wie z. B. Tetraalkylammoniumsalze (Chloride, Bromide, Hydroxide etc.), beispielsweise Tetramethyl und Tetrahexylammoniumsalze.

Neben den oben genannten Zentralatomen M, die sich vorzugsweise von Si, Al, Ti und Zr ableiten, können die Kondensate K Endgruppen mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallatomen aufweisen.

Um die Bildung der in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Kondensate K mit dem gewünschten Viskositätsverhalten, relativ niedrigem Kondensationsgrad und einem relativ niedrigen Verhältnis von Zentralatomen zu der Weiterkondensation befähigten Bindungsstellen zu begünstigen, können verschiedene Maßnahmen bzw. Kombinationen derselben eingesetzt werden. Zum Beispiel ist es, wie bereits oben erwähnt, möglich, die Polykondensation bei relativ niedrigen Temperaturen und/oder unter starker Verdünnung der (monomeren) hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen und/oder bei stark verkürzten Kondensationszeiten durchzuführen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden jedoch andere Maßnahmen, insbesondere die (Mit)verwendung von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen, deren Kondensation durch sterisch anspruchsvolle(re) organische Gruppen R bei Raumtemperatur be- bzw. verhindert wird, aber bei den zum Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Masse erforderlichen erhöhten Temperaturen (und darüber) ohne weiteres ablaufen kann. Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Maßnahme, die alternativ oder zusätzlich zu den bereits genannten Maßnahmen eingesetzt werden kann, ist die Einverleibung einer oder mehrerer Substanzen in die erfindungsgemäße Masse, die bei den zum Aufschmelzen der Masse erforderlichen erhöhten Temperaturen (oder sogar noch höheren Temperaturen) einen Katalysator für die Kondensation der noch vorhandenen kondensationsfähigen Bindungsstellen (insbesondere eine Säure oder Base) freisetzt.

Schließlich besteht eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Maßnahme, die ebenfalls alternativ oder zusätzlich zu den anderen Maßnahmen eingesetzt werden kann, darin, hydrolysierbare Ausgangsverbindungen mit organischen Gruppen R einzusetzen, die bei den zum Aufschmelzen der Masse erforderlichen erhöhten Temperaturen (oder darüberliegenden Temperaturen) mit ihresgleichen oder anderen reaktiven organischen Gruppen R eine (gegebenenfalls katalysierte) Reaktion eingehen können, die zu einer organischen Vernetzung der vorhandenen Kondensate führt. In diesem Fall ist es zum Beispiel möglich, der erfindungsgemäßen Masse einen thermischen Polymerisations- (Polyadditions-) bzw. Polykondensationskatalysator einzuverleiben, der erst bei dem zum Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Masse erforderlichen Temperaturen (oder darüber) aktiviert wird.

So kann neben der anorganischen Vernetzung der Kondensate K (= Weiterkondensation) auch eine zusätzliche organische Vernetzung dieser Kondensate erfolgen. Selbstverständlich ist es auch möglich, eine derartige organische Vernetzung photochemisch (vorzugsweise mit zugegebenem Photoinitiator und mit UV-Bestrahlung) und zusätzlich zu einer thermischen Härtung (z. B. im Anschluß daran) durchzuführen.

Die oben dargelegten Maßnahmen werden im folgenden näher erläutert.

Für die sterische Be- bzw. Verhinderung der Kondensation von hydrolysierten Spezies bei Raumtemperatur bzw. einer Temperatur, die für die später erforderliche Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus der Reaktionsmischung unter Bildung einer festen Masse erforderlich ist, eignen sich sperrige organische Gruppen R, wie beispielsweise gegebenenfalls substituierte C_{6-10} -Arylgruppen und (cyclo)aliphatische Gruppen, die eine sterisch Hinderung, die mindestens derjenigen einer Isopropylgruppe entspricht, liefern. Für diesen Zweck erfindungsgemäß bevorzugte Gruppen R sind (gegebenenfalls substituierte) Phenylgruppen. Dementsprechend ist eine bevorzugte Gruppe von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Kondensate K diejenige der hydrolysierbaren Phenylsilane und Diphenylsilane, z. B. Phenyltrimethoxysilan und Phenyltriethoxysilan und der entsprechenden Diphenyl-Verbindungen, aber auch der bereits teilweise oder vollständig hydrolysierten Verbindungen wie beispielsweise Diphenylsilandiol. Zusätzlich oder alternativ zur Bereitstellung von sterisch anspruchsvollen Gruppen R (insbesondere am Siliciumatom) ist es auch möglich, thermolabile organische Gruppen R in den Ausgangsverbindungen vorzusehen, z. B. Ethylgruppen und Vinylgruppen, die sich bei erhöhten Temperaturen zersetzen und dadurch den Weg für eine (direkte) Verknüpfung der Zentralatome, an die sie gebunden waren, freimachen. Somit besteht eine weitere bevorzugte Gruppe von Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäß eingesetzten Kondensate K aus Silanen mit beispielsweise Ethyl- oder Vinylgruppen, z. B. Ethyltri(m)ethoxysilan und Vinyltri(m)ethoxysilan.

Die oben erwähnte organische Vernetzung der erfindungsgemäß eingesetzten Kondensate kann beispielsweise dadurch bewerkstelligt werden, daß man von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen (vorzugsweise Silicium-Verbindungen) ausgeht, die über organische Reste R verfügen, die bei höheren Temperaturen entweder von sich aus oder mit Hilfe eines bei diesen höheren Temperaturen aktivierten Katalysators eine (Ketten)reaktion eingehen. In diesem Zusammenhang wären insbesondere epoxyhaltige Gruppen R und Gruppen R, die eine reaktionsfähige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung (insbesondere Doppelbindung) aufweisen, zu nennen. Konkrete und bevorzugte Beispiele für derartige Reste R sind Glycidoxalkyl- und (Meth)acryloxyalkyl-Reste, die vorzugsweise an ein Siliciumatom gebunden sind und vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome im Alkyl-Rest aufweisen, insbesondere Glycidoxypropyl- und Methacryloxypropylgruppen. Dementsprechend besteht eine weitere Gruppe von bevorzugt eingesetzten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen aus Glycidoxalkyltri(m)ethoxysilan und Methacryloxyalkyltri(m)ethoxysilan. Selbstverständlich ist es auch möglich, Ausgangsverbindungen mit unterschiedlichen Gruppen R, die miteinander reagieren können, einzusetzen, wie beispielsweise Gruppen R mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und Gruppen R mit einer SH-Gruppe (die sich bei erhöhten Temperaturen und gegebenenfalls Katalyse an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung addieren kann) oder Gruppen R mit einem Epoxid-Ring und Gruppen R mit einer Amino-

gruppe. Ganz allgemein können Gruppen R oder Kombinationen von Gruppen R eingesetzt werden, die bei erhöhten Temperaturen eine gegebenenfalls katalysierte Polymerisations- (Polyadditions-) oder Polykondensationsreaktion eingehen können. Polyadditionsreaktionen (einschließlich Polymerisationsreaktionen) werden dabei bevorzugt, da sie im Gegensatz zu Kondensationsreaktionen zu keinen Nebenprodukten führen. In einem derartigen Fall kann es gegebenenfalls ratsam sein, Polykondensate mit miteinander reaktiven Gruppen R getrennt herzustellen und erst als Feststoffe miteinander zu vereinigen.

Wie bereits oben näher erläutert, besteht eine weitere Maßnahme zur Einstellung des gewünschten Viskositätsverlaufs bzw. zur Hemmung der weiteren Kondensation der eingesetzten Kondensate K bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur darin, kondensationsfähige Stellen an den Zentralatomen durch komplexbildende Spezies zu blockieren, wobei die entsprechenden Komplexe bei den zum Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Masse erforderlichen Temperaturen (oder darüber) entfernt werden und damit den Weg für eine weitere Kondensation freimachen. Für diesen Zweck geeignete Komplexbildner wurden bereits oben angegeben. Derartige Komplexbildner werden vorzugsweise in Kombination mit Metallverbindungen, die sich (im Zentralatom) von den hydrolysierbaren Silanen unterscheiden, eingesetzt, können aber auch in Form komplexierter Silane verwendet werden.

Eine Möglichkeit, die Weiterkondensation der erfindungsgemäß eingesetzten Kondensate K bei erhöhten bzw. hohen Temperaturen zu fördern und auf diese Weise das gewünschte Viskositätsverhalten einzustellen, besteht darin, der erfindungsgemäßen Masse eine oder mehrere Substanzen einzuverleiben, die bei erhöhten Temperaturen hinsichtlich der Kondensation katalytisch aktive Spezies abspalten bzw. freisetzen. Beispiele für derartige katalytisch aktive Spezies sind Protonen, Hydroxylionen, Fluoridionen und dergleichen. Beispielsweise setzen Tetraalkylammoniumsalze bei Temperaturen über 160°C tertiäre Amine, die ebenfalls katalytisch wirksam sind, frei. Wie bereits erwähnt, kann dasselbe Prinzip auch auf die organische Vernetzung angewendet werden, nämlich indem man in der erfindungsgemäßen Masse z. B. einen thermisch aktivierbaren Radikalstarter, wie beispielsweise ein Peroxid oder eine Azo-Verbindung, einverleibt, der dann die thermische Polymerisation entsprechender organischer Gruppen R initiiert.

Neben den obigen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Masse wesentlichen bzw. bevorzugten Komponenten können dieser Masse selbstverständlich auch andere Komponenten zugesetzt bzw. in diese einverleibt werden, um zusätzlich andere wünschenswerte Eigenschaften zu erzielen. Zum Beispiel ist es möglich, als Teil der zu hydrolysierenden Ausgangsverbindungen solche mit ganz oder teilweise fluorierten Resten R einzusetzen, um zu Überzügen mit hydro- und oleophoben Eigenschaften zu gelangen. Als geeignete Ausgangsverbindungen wären hier beispielsweise Trialkoxysilane mit einem 2- (vorzugsweise C₂₋₁₂-) Perfluoralkylethyl-Rest zu nennen. Eine andere Möglichkeit zur Einführung von Fluoratom in die erfindungsgemäße Masse besteht z. B. in der Verwendung von Perfluorcarbonsäuren (beispielsweise als komplexbildende Spezies) oder von fluorierten organischen Copolymeren (siehe unten).

Wenn eine organische Vernetzung der in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Kondensate K mit Hilfe von bei erhöhten Temperaturen (oder bei Bestrahlung) zu einer Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigten Gruppen R beabsichtigt ist, kann es sich als nützlich erweisen, der erfindungsgemäßen Masse auch entsprechende rein organische Monomere einzuverleiben, die bei Raumtempe-

ratur vorzugsweise fest sind und in die Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion der entsprechenden organischen Gruppen R miteinbezogen werden können, z. B. Caprolactam, Maleinsäure oder Pyromellitsäuredianhydrid. Dasselbe trifft auch auf die mögliche Einverleibung von Polymeren in die erfindungsgemäße Masse zu, wobei in diesem Zusammenhang z. B. Silan-funktionalisierte Polyester und andere Pulverlackmaterialien zu nennen wären.

Die erfindungsgemäße Masse kann auch übliche Füllstoffe enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einbau von nanopartikulären, gegebenenfalls oberflächenmodifizierten Oxidpulvern (Teilchengröße vorzugsweise bis zu 200 nm, insbesondere bis zu 100 nm), wie z. B. solchen von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid (insbesondere Böhmit) und Zirkoniumoxid. Diese nanopartikulären Oxidpulver können entweder bereits während der Herstellung der Kondensate und/oder nach deren Herstellung in die erfindungsgemäße Masse einverleibt werden.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Masse auch andere für Pulverlacke übliche Zusätze, wie beispielsweise Verlaufsadditive, Glanzbildner, Farbstoffe, Pigmente und dergleichen, enthalten. Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Masse jedoch zu mindestens 50 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus den obigen Kondensaten K. Füllstoffe und/oder die oben erwähnten nanopartikulären Oxidpulver werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Masse kann durch dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufige Verfahren, z. B. den Sol-Gel-Prozeß, erfolgen. Daran schließt sich eine Entfernung der im Zuge des Herstellungsverfahrens eingesetzten flüchtigen Hilfsstoffe (z. B. organische Lösungsmittel und Wasser) und der während des Verfahrens gebildeten flüchtigen Materialien (z. B. Alkohole im Falle der Hydrolyse von Alkoxiden) an. Diese Entfernung erfolgt ebenfalls mit Hilfe von gängigen Verfahren und Vorrichtungen, wie beispielsweise Rotationsverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Sprühtrockner und dergleichen.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile unter Erhalt einer festen Masse kann diese gegebenenfalls auf eine geeignete Korngröße bzw. eine geeignete Korngrößenverteilung weiterverarbeitet werden, beispielsweise durch Mahlen, Sieben und dergleichen.

Der Einsatz der so erhaltenen Masse (Pulverlack) für die Beschichtung von Substraten, insbesondere solchen aus Metallen, Kunststoffen, Glas und Keramik, kann ebenfalls mit Hilfe bekannter Verfahren erfolgen, vorzugsweise jedoch durch elektrostatisches Pulverlackieren.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung. Im Rahmen der Erfindung wird die Viskosität der Kondensate K entsprechend den Normen DIN 1342 T1 und T2 sowie DIN 53018 T1 unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters ("Rheolab MC 20" der Fa. Physica Meßtechnik GmbH & Co KG, D-70567 Stuttgart) mit Kegel-Platte-Geometrie gemäß DIN 53018 T1 (Kegelwinkel 2°) gemessen. Es werden zwei Meßsysteme angewandt:

Meßsystem 1: Kegelradius 1,25 cm; einsetzbar für Viskositätsmeßbereiche von 0,5 bis 3200 Pa · s;

Meßsystem 2: Kegelradius 3,75 cm; einsetzbar für Viskositätsmeßbereiche von 0,02 bis 120 Pa · s.

Das Meßsystem 2 ermöglicht im Viskositätsbereich unterhalb 1 Pa · s exaktere Messungen als das Meßsystem 1. Im Überschneidungsbereich beider Meßsysteme werden bei gleichen Kondensaten und bei gleicher Temperatur identische Viskositätswerte erhalten. In allen Fällen erfolgt die Viskositätsmessung mit einer Scherrate von 1,05 rad/s und

einer Heizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von 50 bis 200°C.

Beispiel 1

14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan wurden mit 48,87 g (0,2 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter starkem Rühren wurden zu dem Gemisch tropfenweise 37,8 g 0,1 n HCl gegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5–6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,02 bis 0,03 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 172°C.

Das Pulver wurde nach einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) elektrostatisch (Handsprühpistole, Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) appliziert.

Die beschichteten Al-Bleche wurden 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet. Die resultierende glatte, transparente Beschichtung von 35 µm Dicke wies quasi-duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen (DSC 200, Fa. Netsch) nachgewiesen wurde.

Beispiel 2

24,8 g (0,1 Mol) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) wurden mit 73,3 g (0,3 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter starkem Rühren wurde zu dem Gemisch eine Mischung aus 1,2 g (0,02 Mol) γ -AlO(OH) und 73 g 0,1 n HCl getropft. Dabei trat eine deutliche Erwärmung auf. Die Dispergierung des γ -AlO(OH) im wäßrigen Medium erfolgte in der Form, daß zunächst die wäßrige HCl-Lösung vorgelegt wurde, anschließend unter starkem Rühren das γ -AlO(OH) (Disperal® Sol P3, Fa.

Condea) langsam hinzugegeben wurde und abschließend die Suspension ca. 20 min bei Raumtemperatur Ultraschallbehandelt wurde.

Nach beendeter Zugabe der wäßrigen γ -AlO(OH)-Lösung wurde bei Raumtemperatur 15 min weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich auf der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5–6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein nicht rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,02 bis 0,04 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 147°C.

Das Pulver wurde gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet.

Die resultierende transparente Beschichtung wies quasi-duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Beispiel 3

14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan wurden mit 61,09 g (0,25 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter starkem Rühren wurde zu dem Gemisch eine Mischung aus 1,2 g (0,0047 Mol) N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium-chlorid und 45,5 g 0,1 n HCl getropft. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt

wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5–6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,3 bis 1,8 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 90°C.

Das Pulver wurde gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco® Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Beispiel 4

In einem 50 ml-Rundkolben wurden 0,015 Mol einer techn. Zirkoniumtetra-n-propylat-Lösung in n-Propanol vorgelegt (gravimetrisch bestimmter Gehalt an $\text{Zr}[\text{OPr}]_4$: 77,3 Gew.-%). Dem Zirkoniumtetra-n-propylat wurden unter Rühren 0,015 Mol Methacrylsäure langsam zugetropft, wobei eine leicht exotherme Reaktion auftrat. Die Reaktionsmischung wurde lichtgeschützt 30 min im verschlossenen Kolben gerührt und anschließend direkt weiterverarbeitet.

14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan wurden mit 48,87 g (0,2 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter Rühren wurde diesem Gemisch die wie oben beschrieben hergestellte Zirkoniumtetra-n-propylat/Methacrylsäure-Mischung zugetropft.

Unter starkem Rühren wurden zu dem resultierenden Reaktionsgemisch tropfenweise 40 g 0,1 n HCl gegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h lichtgeschützt weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5–6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,03 bis 0,1 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 93°C.

Das Pulver wurde mit 2 Gew.-% Benzoin (bezogen auf das Fertigpulver) innig vermischt und nach einem Mahlvorgang gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Beispiel 5

39,66 g (0,2 Mol) Phenyltrimethoxysilan, 14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan und 97,74 g (0,4 Mol) Diphenyldimethoxysilan wurden in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. Unter starkem Rühren wurden zu dem Gemisch tropfenweise 91,8 g 0,1 n HCl gegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildet sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5–6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,1 bis 0,3 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 100°C.

Das Pulver wurde gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 160°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Beispiel 6

24,63 g (0,1 Mol) [β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl]trime-

thoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden unter starkem Rühren 0,36 g (0,006 Mol) γ -AlO(OH) portionsweise gegeben. Zu der entstehenden klaren Lösung wurden anschließend unter starkem Rühren 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10–20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluft-trockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 4,3 bis 8,6 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 90°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20–100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco® Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10–20 µm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 7

24,63 g (0,1 Mol) [β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt. Zu dieser Lösung wurden portionsweise 26,88 g (0,025 Mol) fein gemörseretes Poly(Bisphenol A-co-epichlorhydrin)-glycidyl endcapped (Mn ca. 1075) gegeben. Nach ca. 15 min entstand eine klare Lösung (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden unter starkem Rühren 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, so daß eine transparente Mischung entstand.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10–20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluft-trockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 10 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 93°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20–100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco® Fa. Henkel)) applizierbar. Die be-

schichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10–20 µm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 8

24,63 g (0,1 Mol) [β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10–20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluft-trockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 13,3 Pa · s bei einer Schmelztemperatur von 102°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20–100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10–20 µm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 9

24,63 g (0,1 Mol) [β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS), 5,44 g (0,015 Mol) Bis(3-glycidoxyp-
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurden zu der entstandenen weißen Suspension tropfenweise 18 g 0,1 n HCl innerhalb von 5 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 14 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein transparentes Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10–20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 80 bis 95 Pa · s bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 95 bis 105°C, einer mittleren Dichte von 1,26 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10–100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Ble-

che (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco® Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120 bis 150°C im Umluftrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10-25 µm Dicke weist sehr gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 10

24,63 g (0,1 Mol) $[\beta-(3,4\text{-Epoxy cyclohexyl})\text{ethyl}]\text{trimethoxysilan}$ (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS), 2,3 g (0,01 Mol) Dodecandicarbonsäure (DD) und bis zu 6 g (0,1 Mol) SiO_2 (20,00 g Organosol (Kieselöl in 2-Propanol, SiO_2 -Gehalt im Sol = 29,9%, Fa. Bayer)) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein klares Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10-20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluftrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 6,5 bis 10 Pa · s bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 90 bis 100°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10-100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120 bis 150°C im Umluftrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10-25 µm Dicke weist sehr gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 11

24,63 g (0,1 Mol) $[\beta-(3,4\text{-Epoxy cyclohexyl})\text{ethyl}]\text{trimethoxysilan}$ (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) und bis zu 3,00 g (0,05 Mol) SiO_2 (10,00 g Organosol® (Kieselöl in 2-Propanol, SiO_2 -Gehalt im Sol = 29,9%, Fa. Bayer)) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein klares Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10-20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluftrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei

erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 8,4 Pa · s bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 85 bis 95°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10-100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120°C bis 150°C im Umluftrockenschrank thermisch behandelt. Es resultierten geschlossene, transparente Überzüge von 10-25 µm Dicke.

Beispiel 12

24,63 g (0,1 Mol) $[\beta-(3,4\text{-Epoxy cyclohexyl})\text{ethyl}]\text{trimethoxysilan}$ (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden unter starkem Rühren 0,36 g (0,006 Mol) $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ portionsweise gegeben. Zu der entstehenden klaren Lösung wurden anschließend unter starkem Rühren 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10-20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluftrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhielt man ein rieselfähiges Pulver mit einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20-100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco® Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umluftrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10-20 µm Dicke weist gute Haftung zum Substrat auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 13

24,63 g (0,1 Mol) $[\beta-(3,4\text{-Epoxy cyclohexyl})\text{ethyl}]\text{trimethoxysilan}$ (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) und 6,54 g (0,03 Mol) Pyromellitsäuredianhydrid versetzt.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurden zu der entstandenen weißen Suspension tropfenweise 18 g 0,1 n HCl innerhalb von 5 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 14 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein transparentes Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10-20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umluftrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges

Pulver mit einer mittleren Dichte von $1,26 \text{ g/cm}^3$ und einer Korngrößenverteilung von $10\text{--}100 \mu\text{m}$. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mild finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120 bis 150°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von $10\text{--}25 \mu\text{m}$ Dicke weist sehr gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 14

24,63 g (0,1 Mol) $[\beta\text{-(3,4-Epoxy)cyclohexyl}]\text{ethylurime-thoxysilan (ETMS)}$ wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 12,22 g (0,05 Mol) Diphenyldime-thoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 10,8 g 0,1 n HCl wurden 5,8 g (0,05 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen trüben Suspension eine transparente Reaktionsmischung. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von $10\text{--}20 \text{ mbar}$ 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einer mittleren Dichte von $1,29 \text{ g/cm}^3$ und einer Korngrößenverteilung von $20\text{--}100 \mu\text{m}$. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von $10\text{--}20 \mu\text{m}$ Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

Beispiel 15

Eine Mischung aus 25,3 ml Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 80,3 ml Phenyltrimethoxysilan, 16,8 ml Kieselsol 300-30 (30%-ig, Fa. Bayer), 10 ml Wasser und 0,52 ml Salzsäure wurde intensiv gerührt, bis die Temperatur des Gemisches durch die Reaktionswärme auf ca. 45 bis 50°C anstieg. Danach wurde die Mischung sofort am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von ca. 50°C eingedampft. Als kein Lösungsmittel mehr überging, war ein zähflüssiges Material entstanden, das beim Erkalten pulverisiert werden konnte. Beim Erwärmen des Pulvers auf einer 200°C heißen Heizplatte schmolz das Pulver unter Schäumen dünnflüssig auf und verfestigte sich langsam innerhalb von 10 bis 15 Minuten. Es entstand eine transparente, hochglänzende Schicht.

Beispiel 16

27,6 ml Phenyltrimethoxysilan, 17 g Diphenylsilandiol,

14 g Tetramethylammoniumhydroxid $\times 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 10 g H_2O wurden intensiv gerührt, bis sich das Gemisch durch die Reaktionswärme auf ca. 45 bis 50°C erwärmte. Nach dem Trocknen am Rotationsverdampfer erhielt man ein Pulver, das sehr dünnflüssig aufschmolz und bei 200°C innerhalb von 1 bis 2 Stunden aushärtete (Zersetzung des Tetramethylammoniumhydroxids).

Patentansprüche

1. Feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, umfassend Kondensate K, die von mindestens einem hydrolysierbaren Silan und gegebenenfalls einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen abgeleitet sind, wobei sich an Zentralatomen M der Kondensate K Gruppen A befinden, die eine Weiterkondensation der Kondensate ermöglichen, mindestens 70% der Zentralatome M eine oder mehrere daran gebundene, nicht hydrolysierbare organische Gruppen R aufweisen, von denen ein Teil durch mit den Zentralatomen M koordinierte komplexbildende Spezies ersetzt sein kann, und die Kondensate K im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bis $150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ durchlaufen.
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens 75 und vorzugsweise mindestens 85% der Zentralatome M um Siliciumatome handelt.
3. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensate K mindestens 5 und bis 300, vorzugsweise mindestens 10 und bis zu 200 Zentralatome M aufweisen.
4. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die von Silicium verschiedenen Zentralatome M aus der Gruppe Al, Ti und Zr ausgewählt sind.
5. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 80 und vorzugsweise mindestens 90% der Zentralatome M über mindestens eine organische Gruppe R verfügen.
6. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahlenverhältnis \times der insgesamt in den Kondensaten K vorhandenen Zentralatome M zu der Summe der an diesen Zentralatomen befindlichen, eine Weiterkondensation ermöglichenden Gruppen A $1:2$ bis $20:1$, vorzugsweise $1:1$ bis $10:1$, beträgt.
7. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Weiterkondensation der Kondensate K ermöglichenden Gruppen A ausgewählt sind aus Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Enoxy- und Oximgruppen.
8. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen R zumindest zum Teil aus sterisch gehinderten Gruppen, insbesondere gegebenenfalls substituierten C_{6-10} -Arylgruppen und (cyclo)aliphatischen Gruppen mit einer sterischen Hinderung, die mindestens gleich derjenigen einer Isopropylgruppe ist, ausgewählt sind.
9. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen R zumindest zum Teil aus Gruppen ausgewählt sind, die eine gegebenenfalls katalysierte thermische und/oder photochemische Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion eingehen können.
10. Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Reste R polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und/oder Ep-

oxid-Ringe einschließen.

11. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Gruppen R Epoxid-Ringe und ein anderer Teil der Gruppen R Aminogruppen aufweist und/oder daß ein Teil der Gruppen R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und ein anderer Teil der Gruppen R Thiolgruppen aufweist.

12. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Gruppen R Fluoratome aufweist.

13. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen thermisch aktivierbaren bzw. freisetzbaren Polymerisations- bzw. Polyadditionskatalysator für die organische Vernetzung und/oder eine oder mehrere Substanzen, die bei erhöhten Temperaturen einen Katalysator für die Weiterkondensation der vorhandenen Kondensate freisetzen, enthält.

14. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensate K mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, der Masse ausmachen.

15. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Füllstoffe und/oder nanopartikuläre Oxidpulver in einer Menge von bis zu 25 Vol.-% enthält.

16. Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einem Pulverlack, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack die Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 umfaßt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack durch elektrostatisches Pulverlackieren aufgebracht wird.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Substraten um solche aus Metallen, Kunststoffen, Glas oder Keramik handelt.

19. Verwendung der Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 in einem Pulverlack für die Herstellung von abriebfesten und antikorrosiven Beschichtungen auf Metallen.

20. Verfahren zur Herstellung einer festen, aufschmelzbaren thermisch härtbaren Masse, umfassend die kontrollierte hydrolytische Polykondensation von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen des Siliciums und/oder entsprechender Silanole, gegebenenfalls in Kombination mit einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen, wobei mindestens ein Teil der eingesetzten Verbindungen über nicht-hydrolysierbare organische Gruppen R verfügt und/oder von entsprechenden Vorkondensaten, um zu Kondensaten zu gelangen, die im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa · s bis 150 Pa · s durchlaufen, und die anschließende Entfernung von in der Polykondensation verwendeten oder während dieser gebildeten flüchtigen Komponenten.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einer der eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen um ein Silan mit einer oder zwei Phenylgruppen als Gruppen R handelt.

22. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen ein Silan mit Epoxygruppen- und/oder Methacrylgruppen und/oder Vinylgruppen-haltigem Rest R ist.

23. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der eingesetzten hydrolysierbaren Metallverbindungen in komplexierter Form vorliegt.

24. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen aus solchen von Al, Ti und Zr ausgewählt werden.

25. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Masse ein thermisch aktivierbarer bzw. freisetzbarer Katalysator für die Weiterkondensation der Kondensate K und/oder die Polyaddition oder Polykondensation entsprechender organischer Gruppen R sowie gegebenenfalls ein photochemisch aktivierbarer Katalysator für die Polyaddition/Polykondensation entsprechender organischer Gruppen R einverleibt wird.

- Leerseite -